

**Главная  
подгруппа  
I группы  
периодической  
системы**

# Li, Na, K, Rb, Cs ( $ns^1$ )

	$R(\Theta^0), \text{Å}$	$R(\Theta^+), \text{Å}$ ( $KЧ=6$ )	$E^0_{M^+/M}, \text{В}$	Степени окисления
<b>Li</b>	<b>1,57</b>	<b>0,76</b>	<b>-3,04</b>	<b>0, +1</b>
<b>Na</b>	<b>1,92</b>	<b>1,02</b>	<b>-2,71</b>	<b>0, +1</b>
<b>K</b>	<b>2,36</b>	<b>1,38</b>	<b>-2,93</b>	<b>0, +1</b>
<b>Rb</b>	<b>2,53</b>	<b>1,52</b>	<b>-2,93</b>	<b>0, +1</b>
<b>Cs</b>	<b>2,74</b>	<b>1,67</b>	<b>-2,91</b>	<b>0, +1</b>

# Распространенность и минералы

**Li** – 29 место;  $\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]$  (сподумен)

**Na** – 6 место;  $\text{NaCl}$  (галит, кам. соль),

**K** – 8 место;  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
(карналлит),  $\text{KCl}$  (сильвин)

**Rb** и **Cs** - 26 и 38 место;

**Fr** - радиоактивен



# Добыча поверенной соли



# Щелочные металлы

Na



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. natrium.jpg

Cs



Zu "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. caesium.jpg

# Открытие элементов

**Li – 1817 г.**, Берцелиус; греч. «литос» - камень

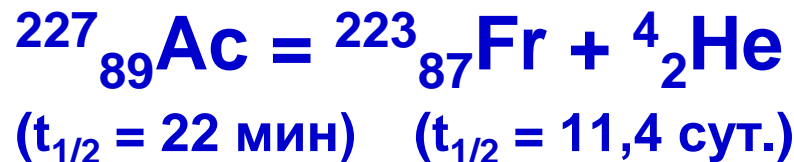
**Na – 1807 г.**, англ. Дэви, араб. «натрон» - сода

**K – 1807 г.**, англ. Дэви, араб. «алкали» -  
щелочное в-во

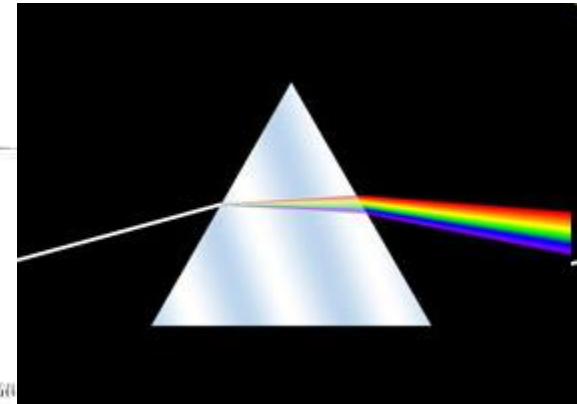
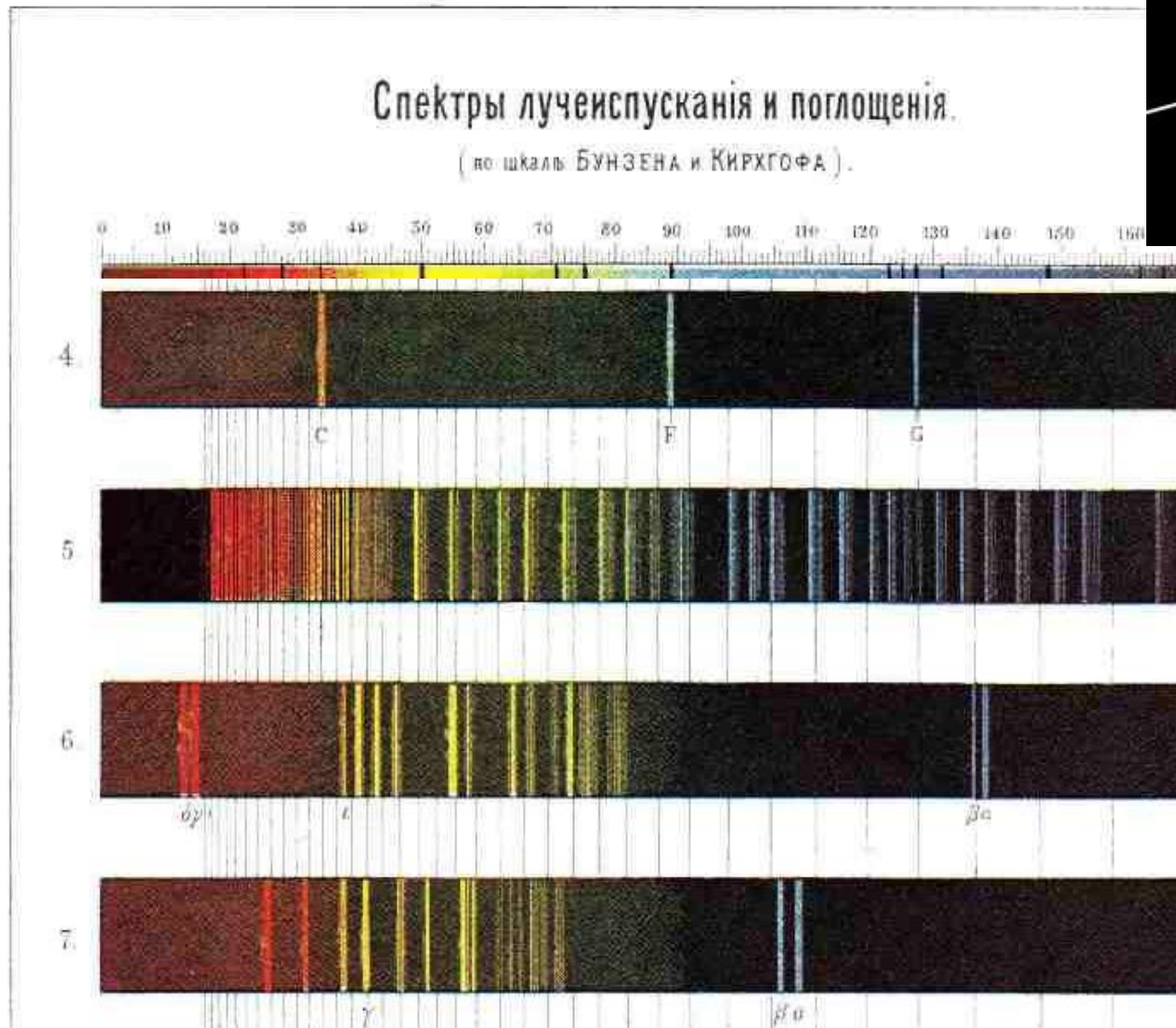
**Rb - 1861 г.**, нем. Бунзен и Кирхгоф; лат.  
«рубидос» - красный

**Cs - 1861 г.**, нем. Бунзен и Кирхгоф; лат.  
«цесиус» - небесно-голубой

**Fr – 1939 г.**, фр. Перей, в честь Франции



# Применение спектрального анализа



**Водород**

**Азот**

**Рубидий**

**Цезий**

# Гемфри Дэви (1778-1829)



В 1799 Дэви открыл опьяняющее действие закиси азота, названной веселящим газом. В 1800 Дэви предложил электрохимическую теорию химического сродства, позднее разработанную Й.Берцелиусом. В 1807 получил металлический калий и натрий электролизом их гидроксидов, считавшихся неразложимыми веществами. В 1808 получил электролитическим путём амальгамы кальция, стронция, бария и магния. Независимо от Ж. Гей-Люссака и Л. Тенара Дэви выделил бор из борной кислоты и в 1810 подтвердил элементарную природу хлора. Дэви предложил водородную теорию кислот, опровергнув взгляд А.Лавуазье, который считал, что каждая кислота должна содержать кислород.



*Однажды профессор Гемфри Дэви получил письмо от одного из студентов. Тот писал, что он прослушал курс лекций уважаемого профессора и теперь хотел бы поработать у него в лаборатории Королевского института. Профессор вслух прочитал письмо, задумался, а потом спросил своего ассистента: "Как вы полагаете, что мне ответить этому студенту?"*

*Ассистент сказал:*

*"Возьмите его и поручите ему для начала мыть колбы, пробирки и прочую посуду. Если он согласится, то в будущем из него выйдет толк".*

*Звали этого студента **Майкл Фарадей.***

**Он: получил хлор в жидком состоянии;**  
**изготовил первую нержавеющую сталь;**  
**открыл электрохимические законы;**  
**открыл закон электромагнитной индукции.**

# Получение

Электролиз **расплавов**  $MCl$  или  $MOH$  ( $M = Li, Na, K$ )

Катод:  $M^+ + e = M$

Анод:  $2OH^- - 2e = H_2O + 1/2O_2$  (или  $Cl_2$ )

Восстановление

$2MCl + Ca = 2M + CaCl_2$  ( $M = Rb, Cs$ )

$700^\circ C$ , вакуум.

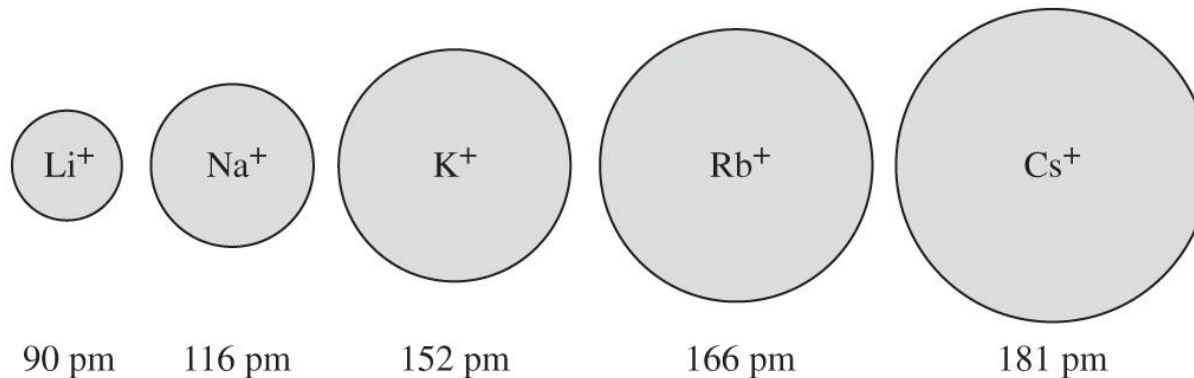
$T_{кип}(Ca) = 1484^\circ C$ ,

$T_{кип}(Cs) = 667^\circ C$ .

# Методы работы в инертной атмосфере



# Особенности Li



Li резко отличается от остальных М, похож на Mg (диагональное сходство). Ковалентный характер связей.

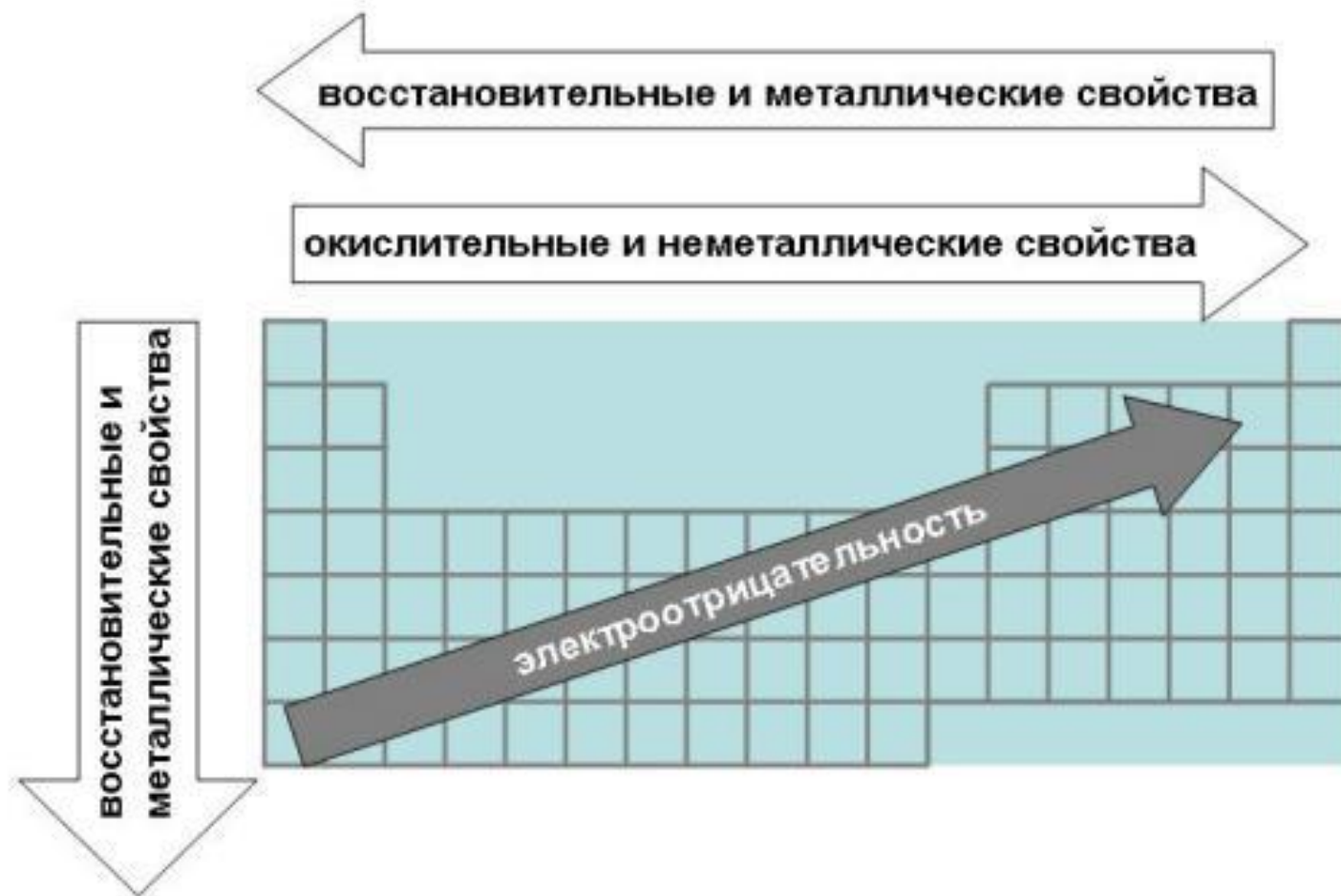


Остальные М реагируют с N<sub>2</sub> только в эл. разряде и выход M<sub>3</sub>N низкий

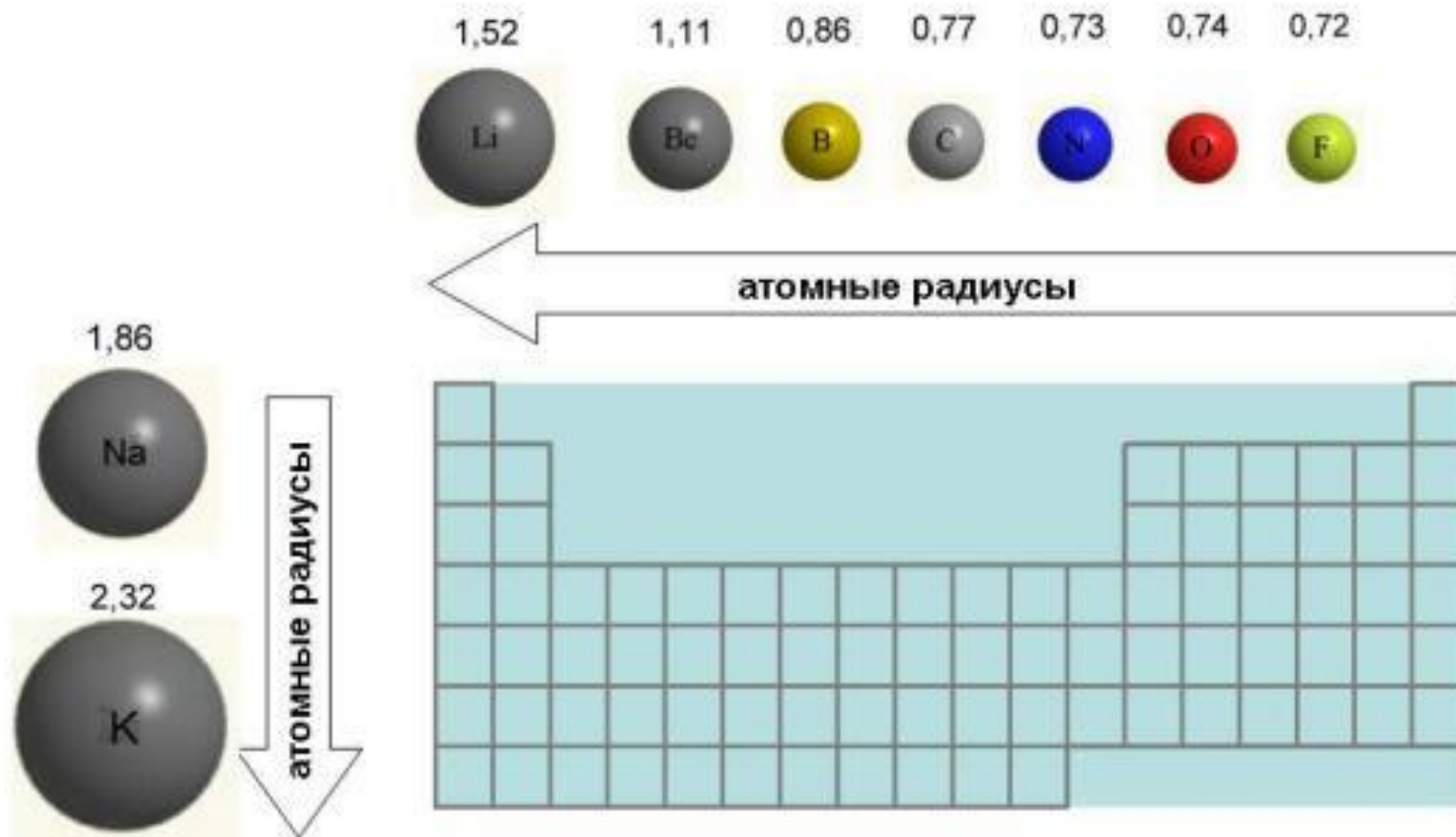
Н/р в воде: LiF, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (как и соли Mg<sup>2+</sup>)

**В солях СИЛЬНО гидратирован!**

# Закономерности в Периодической системе



# Закономерности в Периодической системе



# Диагональное сходство

I	II	III	IV
<b>1</b> <b>H</b> 1,00795 водород			
<b>3</b> <b>Li</b> 6,9412 литий	<b>4</b> <b>Be</b> 9,01218 бериллий	<b>5</b> <b>B</b> 10,812 бор	<b>6</b> <b>C</b> 12,0108 углерод
<b>11</b> <b>Na</b> 22,98977 натрий	<b>12</b> <b>Mg</b> 24,305 магний	<b>13</b> <b>Al</b> 26,98154 алюминий	<b>14</b> <b>Si</b> 28,086 кремний
<b>19</b> <b>K</b> 39,0983 калий	<b>20</b> <b>Ca</b> 40,08 кальций	<b>21</b> <b>Sc</b> 44,9559 скандий	<b>22</b> <b>Ti</b> 47,90 титан

Основания:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Be(OH)}_2$ ,  $\text{B(OH)}_3$ ,  $\text{Si(OH)}_4$   
 Гидроксида:  $\text{LiF}$  и  $\text{MgF}_2$  образуют гидроксиды  
 Реакция образования:  $\text{Li}_3\text{N}$  и  $\text{Mg}_3\text{N}_2$   
 Летучие гидриды

# Основные свойства

- 1) Степень окисления **ТОЛЬКО +1**
- 2) Щелочные металлы. Очень реакционноспособные
- 3) МОН – растворимы в воде, **ЩЕЛОЧИ**



# Св-ва простых веществ

Реакции с водой (K, Rb, Cs – взрываются)



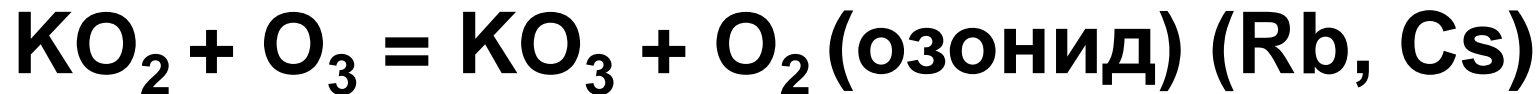
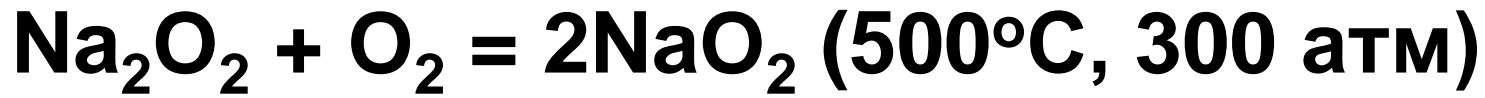
$2\text{M} + \text{H}_2 = 2\text{MH}$  при нагревании  
(солеобразные гидриды) реагируют с водой



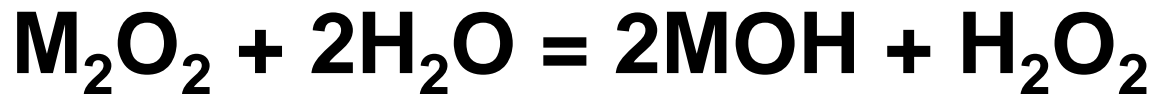
# Горение М

	<b>Li</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Rb</b>	<b>Cs</b>
<b>Оксид</b>	<b>Li<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b> мало			
<b>Пероксид</b>	<b>Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> мало	<b>Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> мало		
<b>Надпероксид</b>			<b>KO<sub>2</sub></b>	<b>RbO<sub>2</sub></b>	<b>CsO<sub>2</sub></b>

# Кислородные соединения

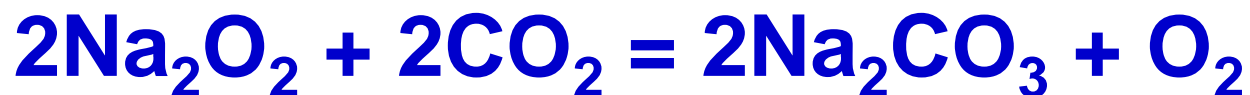
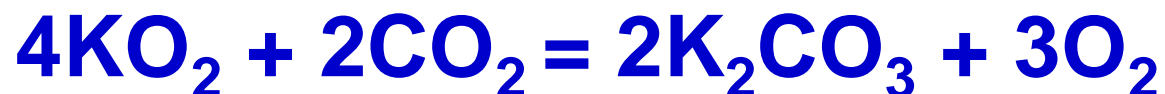


## Реакции с водой:



# **M-O соединения**

**«Проветривание» закрытых помещений:**



**Косвенные методы получения оксидов:**

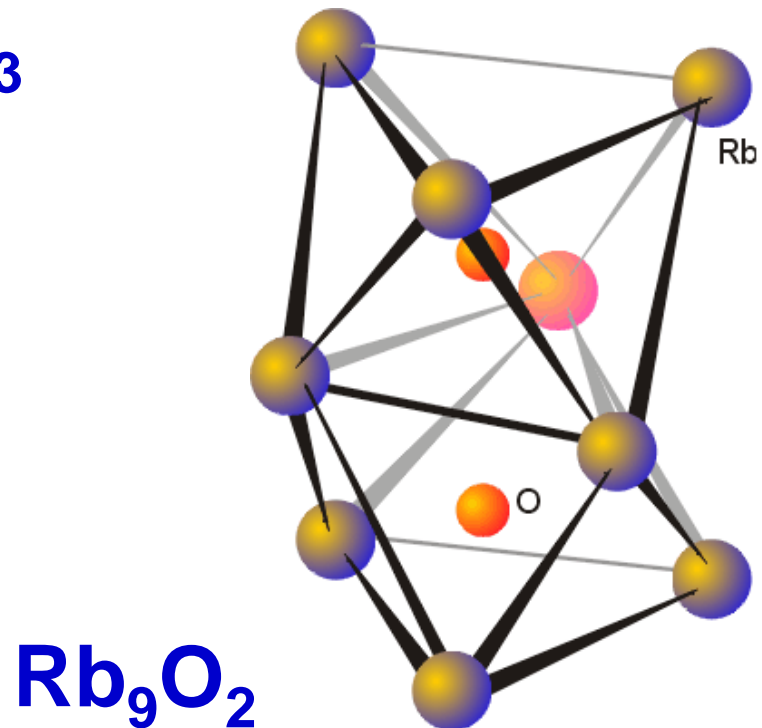
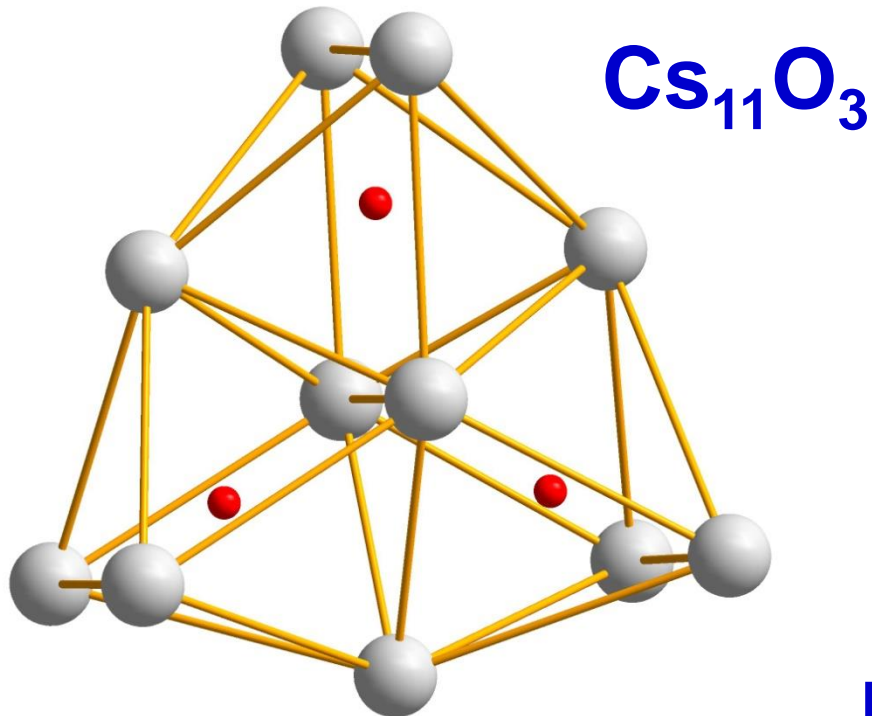


**(прокаливание карбонатов)**

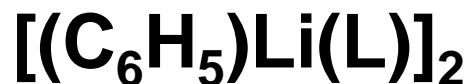
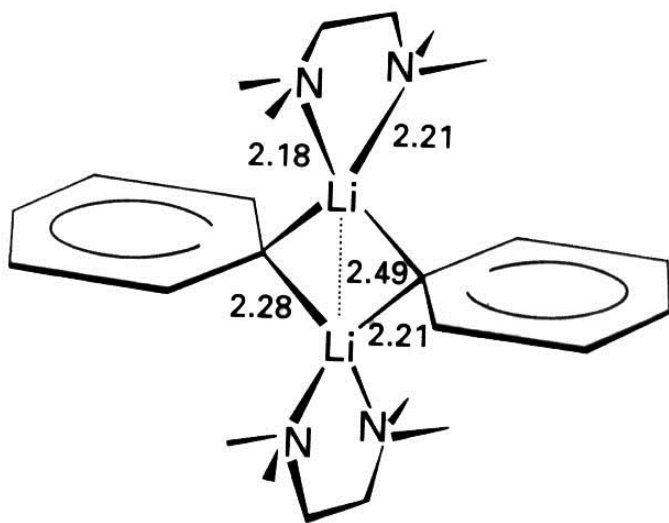
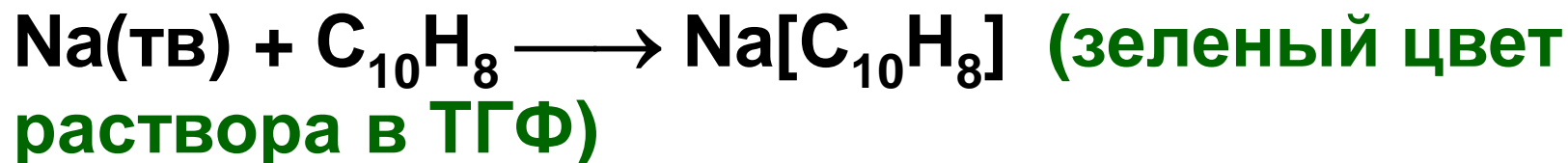
# Низшие оксиды

$\text{Rb}_6\text{O}$ ,  $\text{Rb}_9\text{O}_2$ ,  $\text{Cs}_4\text{O}$ ,  $\text{Cs}_7\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$  и другие

Получаются при взаимодействии М с дозируемым количеством кислорода либо по реакции оксида с металлом



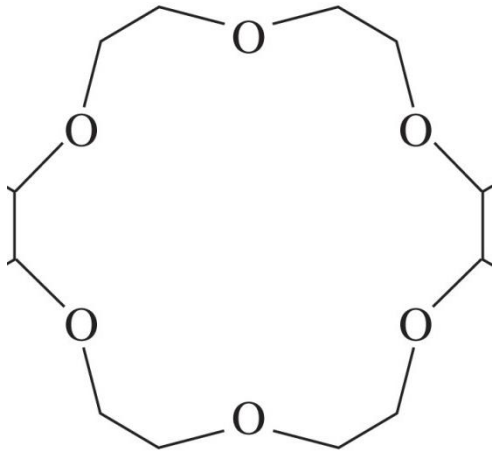
# МОС щелочных металлов



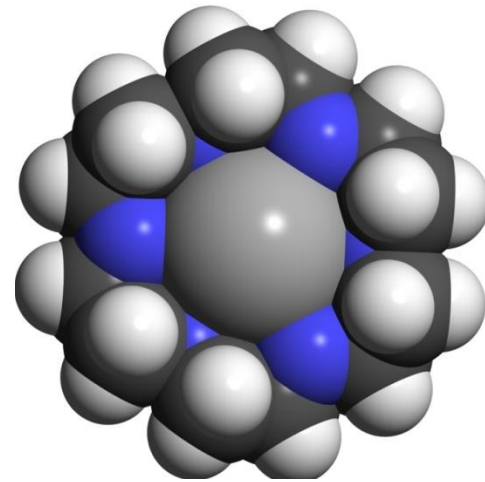
# Комплексы

Отсутствие склонности к образованию ковалентных связей, поэтому комплексы с монодентатными лигандами очень непрочные.

**Комплексы с краун-эфирами – селективное комплексообразование!**



**18-краун-6**



**[K<sup>+</sup>@(18-краун-6)]**

# Электриды и алкалиды

$\text{Na}_{\text{ТВ.}} = \text{Na}^+(\text{solv}) + \text{e}^-(\text{solv})$  в жидком  $\text{NH}_3$

Растворы **СИНЕГО** цвета, стабильные, хорошие гомогенные восстановители.

$\text{Na}^+(\text{solv}) + \text{e}^-(\text{solv}) + \text{NH}_3 = \text{NaNH}_2(\text{solv}) + 1/2\text{H}_2\uparrow$

$[\text{Cs}(18\text{-краун-6})_2]^+\text{e}^-$

Раствор в этилендиаминае  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

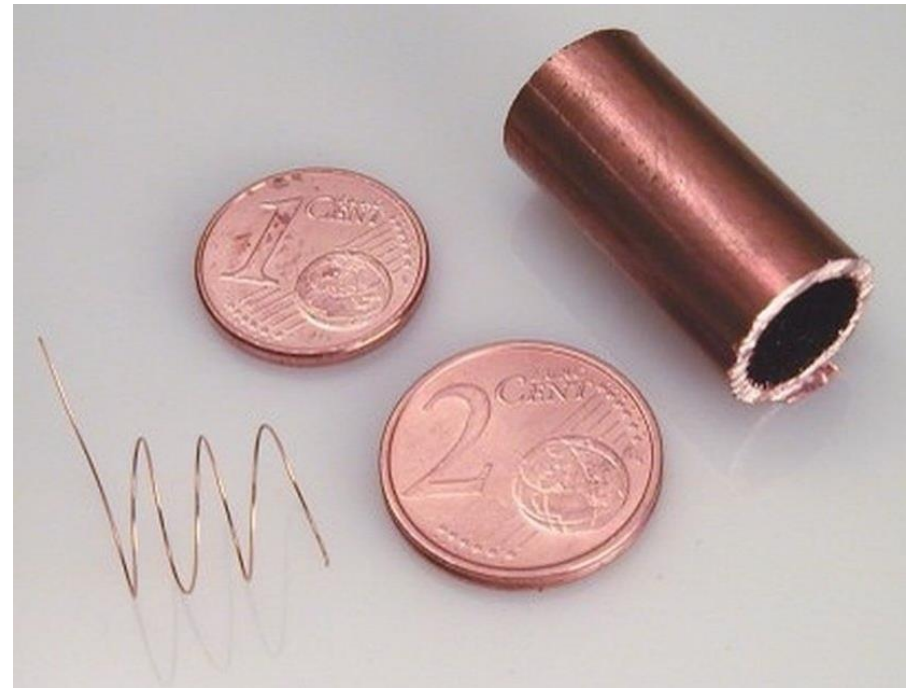
$2\text{Na}_{\text{ТВ.}} = \text{Na}^+(\text{solv}) + \text{Na}^-(\text{solv})$

$[\text{Na}(18\text{-краун-6})]^+\text{Na}^-$



**Побочная  
подгруппа  
I группы  
периодической  
системы**

# Cu, Ag, Au



# Cu, Ag, Au

		$r, \text{Э}^0,$ $\text{Å}$	$r, \text{Э}^+$ (КЧ=6), $\text{Å}$	Степени окисления
<b>Cu</b>	<b><math>3d^{10}4s^1</math></b>	<b>1,28</b>	<b>0,77</b>	<b>0,+1,+2,(+3)</b>
<b>Ag</b>	<b><math>4d^{10}5s^1</math></b>	<b>1,44</b>	<b>1,15</b>	<b>0,+1,(+2), (+3)</b>
<b>Au</b>	<b><math>4f^{14}5d^{10}6s^1</math></b>	<b>1,44</b>	<b>1,37</b>	<b>0,+1,+3,(+5),</b>

# Распространенность и минералы

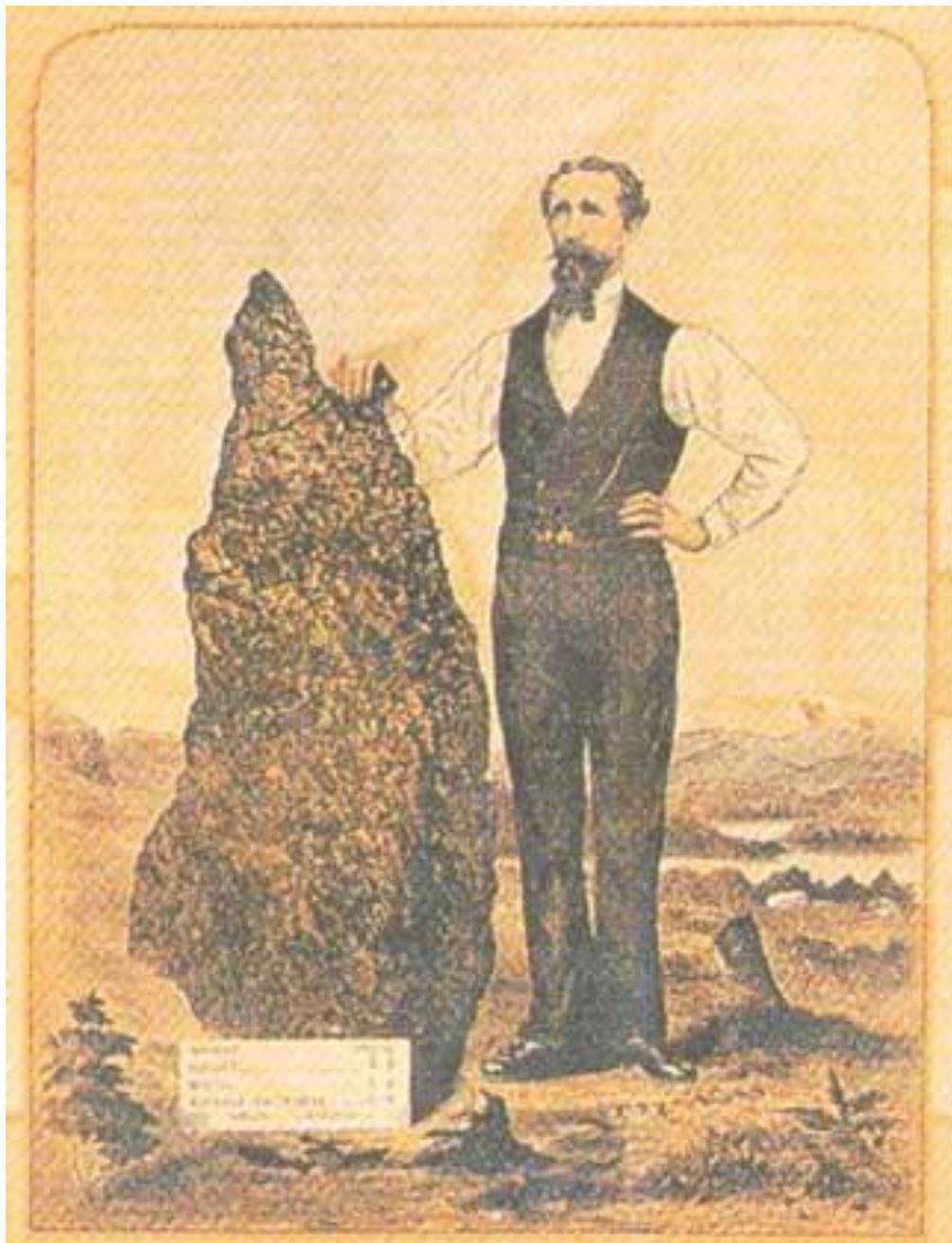
- **Cu – 25 место**;  $\text{CuFeS}_2$  (халькокупит),  $\text{Cu}_2\text{S}$  (халькозин),  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (азурин), самородная Cu
- **Ag – 70**;  $\text{Ag}_2\text{S}$  (аргентин)
- **Au - 75**; самородное Au,  $\text{Au}_2\text{Te}$  (калавит)



$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (малахит)



самородное Ag



В Австралии в 1872 был найден и крупнейший в мире самородок — «Плита Холтермана» размером  $140 \times 66 \times 10$  см и массой 285,76 кг из золота, тесно сросшегося с кварцем.

# Открытие элементов

Известны с древнейших времен

**Cu** – гр. «кипрос» - остров Кипр

**Ag** - гр. «аргос» - блестящий

**Au** - лат. «аурум» - желтый;

Название на русском

от др.инд. «сол» - солнце



# Получение



Рафинирование: электролиз  
растворение и осаждение Cu в  
растворе  $\text{CuSO}_4$

Извлечение при цианировании:

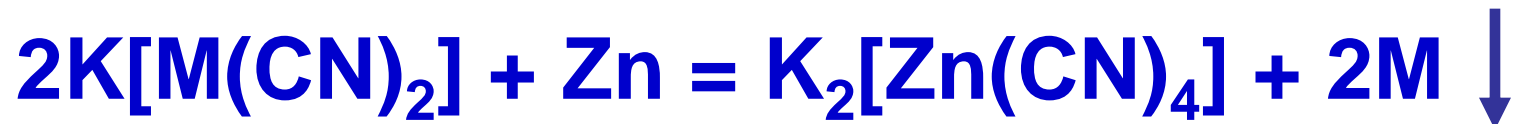


$$\beta_2 = 10^{16}$$

# Получение

**Цианидный способ для извлечения Ag и Au**

**Разработан в 1843 г. в России (Багратион)**

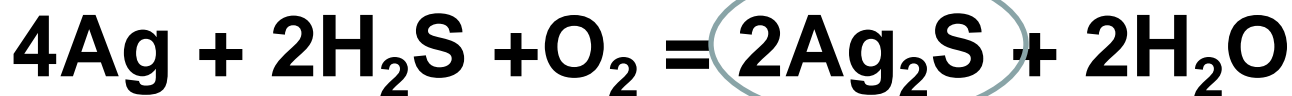
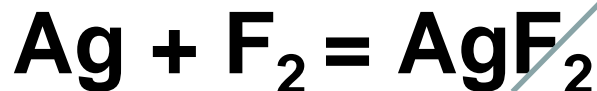




# Свойства простых веществ



*Почернение  
серебра!*



**Устойчивы в щелочах (раствор, расплав)**

# Реакции с кислотами- окислителями



$\text{Ag} + \text{царская водка} = \text{нет реакции} (\text{AgCl}\downarrow)$



# Оx-red свойства

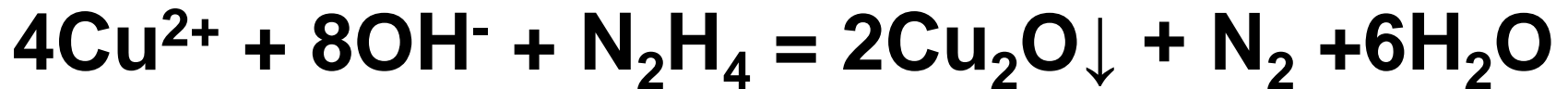
- 1) В кислой среде устойчивы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$
- 2) В кислой среде диспропорционируют  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Au}^+$
- 3) Комплексообразование и образование нерастворимых соединений стабилизирует эти степени окисления
- 4)  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$  - сильные окислители, сила уменьшается в этом ряду

# Соединения $\text{Cu}^+$

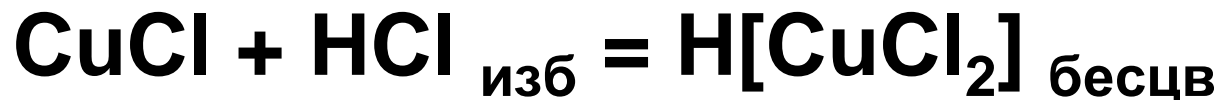
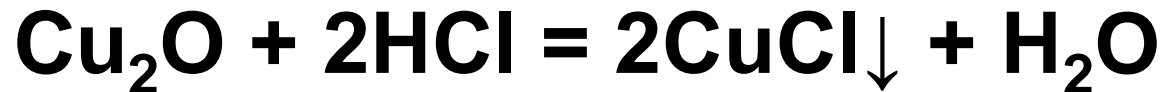
Эл. конфигурация:  $d^{10}$ ,

Почти все соединения бесцветны.

**НО!  $\text{Cu}_2\text{O}$  – красного цвета.**



Свойства:

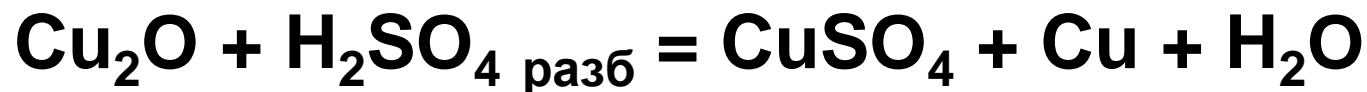


# Соединения $\text{Cu}^+$

Н/р соли:  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}$ ).

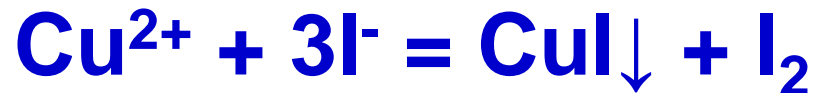
$\text{CuF}$  – неизвестен

Растворимые соли  $\text{Cu}^+$  в водных р-рах не существуют!!!

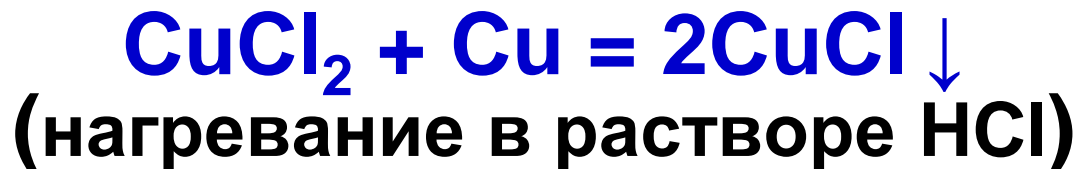


# Соединения $\text{Cu}^+$

Получение нерастворимых солей:



(добавление KCN к кипящему раствору  $\text{CuSO}_4$ )



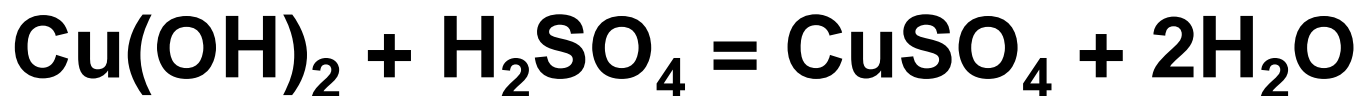
Устойчивы и растворимы комплексы:



# Соединения $\text{Cu}^{2+}$



Растворяется в кислотах и щелочах.



осаждение спиртом



# Соединения $\text{Cu}^{2+}$

Н/р в воде:  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuCO}_3$

Растворимы в воде:

$\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, 1/2\text{SO}_4, \text{ClO}_4, \text{OAc}$ )

$\text{CuSO}_4$  – б/цв

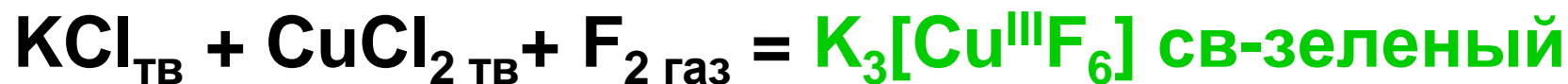
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – голубой (медный купорос)

$\text{CuCl}_2$  – коричневый

$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – зеленый; в конц. р-рах  
зеленый, в разб. р-рах голубой



# Соединения $\text{Cu}^{3+}$



**Сильные окислители**

**Устойчивы в комплексах или щелочной среде**



# Высокотемпературные сверхпроводники

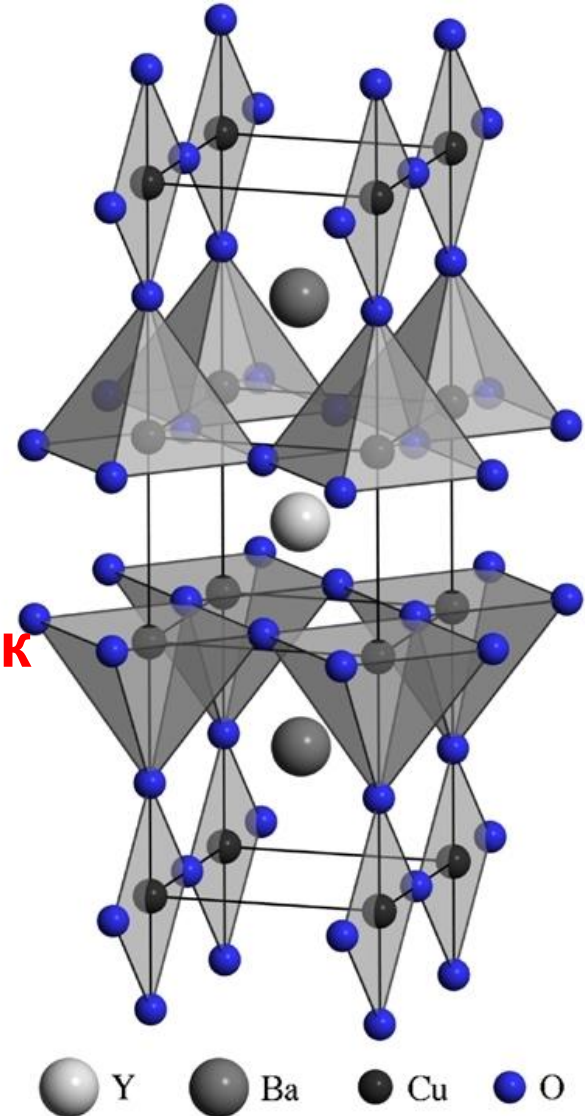
1986 год – Беднорц, Мюллер



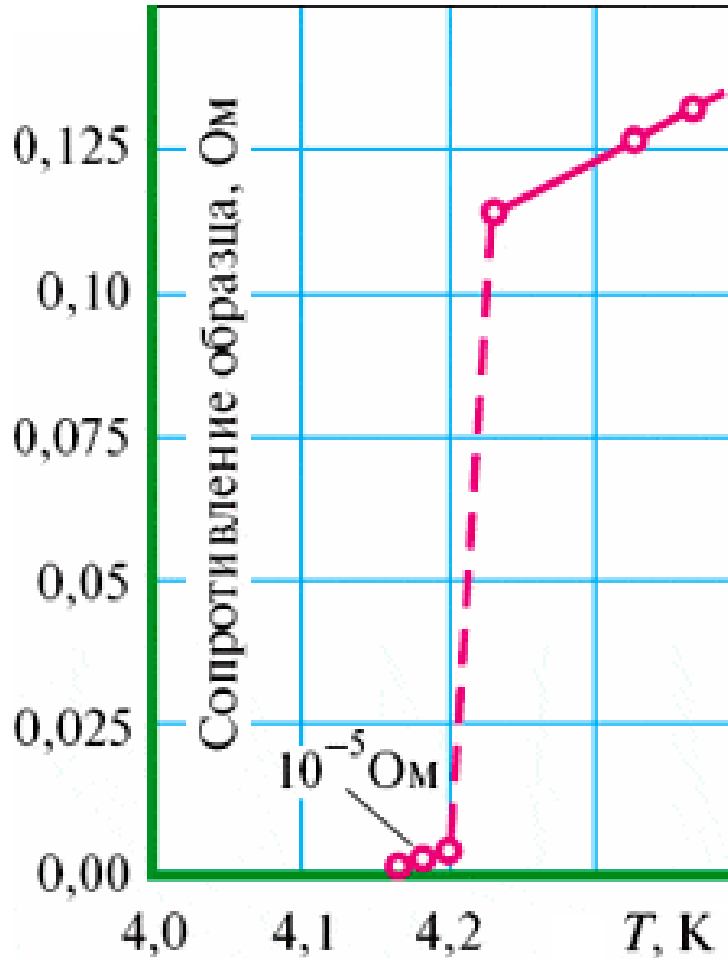
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  –  $\text{Cu}^{+2}$ , полупроводник

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  –  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Cu}^{+3}$ , сверхпроводник

Температура перехода в сверх-  
проводящее состояние: 92 К.



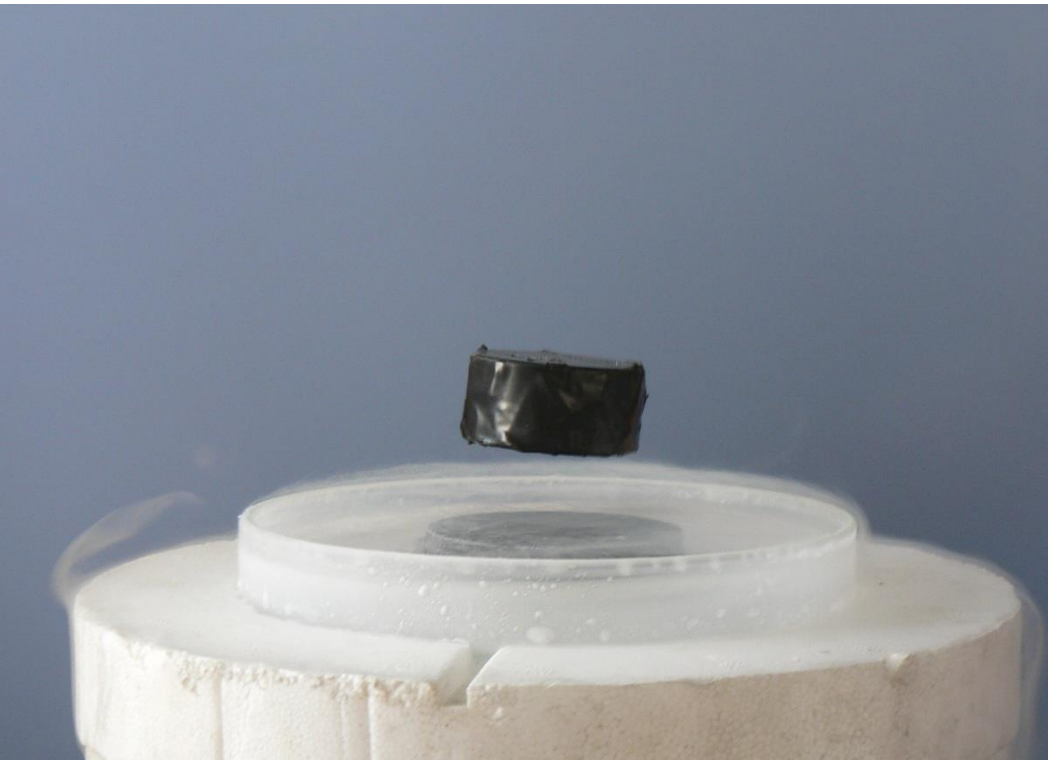
# Высокотемпературные сверхпроводники



1911 г. Открытие сверхпроводимости:  
голландский физик Камерлинг-Оннес.  
4.2 К.

# Высокотемпературные сверхпроводники

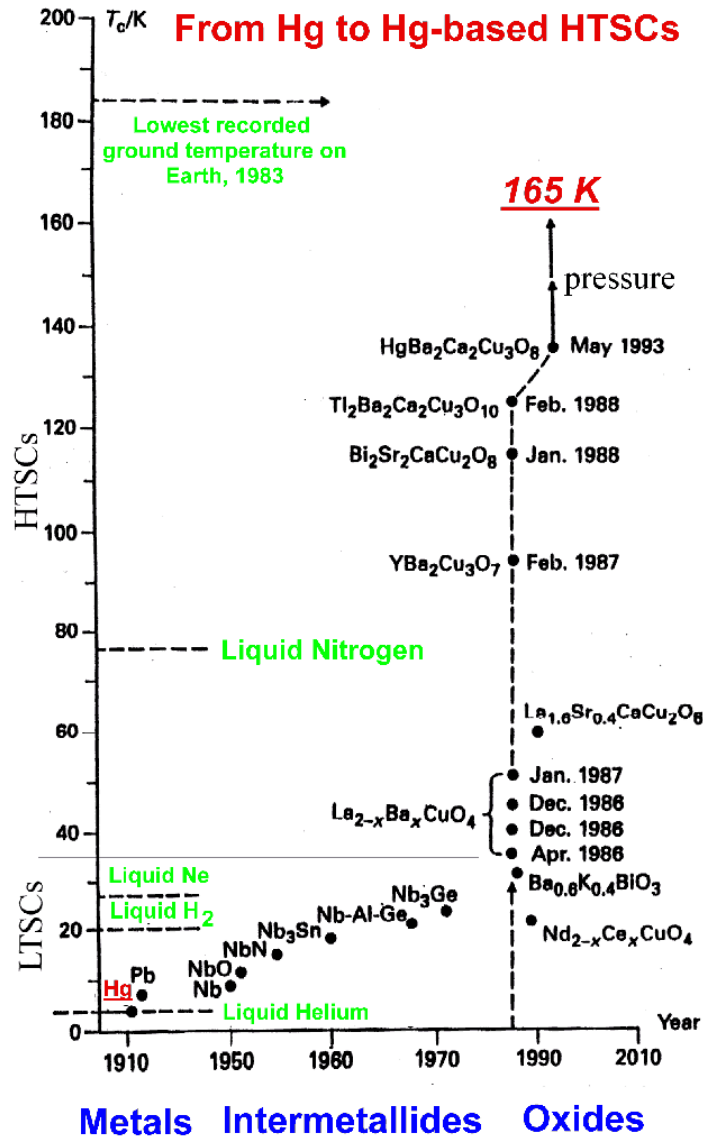
Эффект Мейсснера – вытеснение  
магнитного поля из образца



1933 год:

Мейснер и Оксенфельд

# Высокотемпературные сверхпроводники



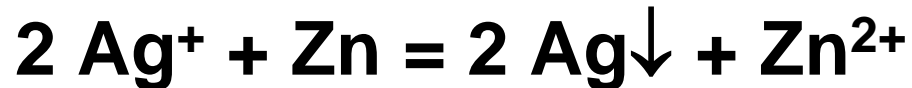
# Соединения $\text{Ag}^+$

$\text{Ag}^+$  - окислительные свойства.



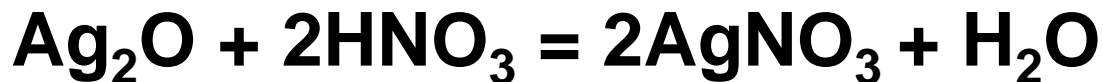
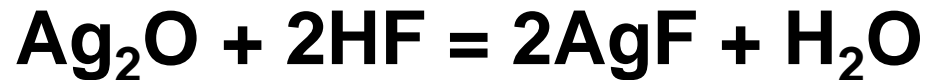
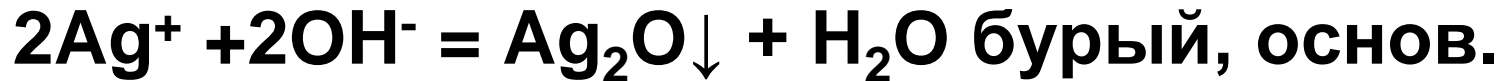
$\text{AgNO}_3$  – **ляпис, «адский камень»**,

используется в медицине для прижигания  
и стерилизации ран.



$\text{Ag}^+ + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (глюкоза) – **«серебряное  
зеркало»**.

# Соединения $\text{Ag}^+$



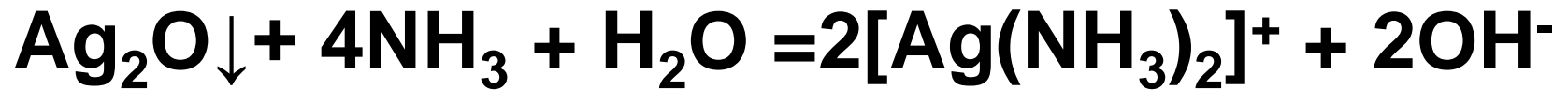
$\text{AgOH}$  – очень неустойчив,

сильное основание.

Растворимые:  $\text{AgNO}_3$  (практ. не гидролизуеться),  
 $\text{AgF}$

Н/р соли:  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, 1/2\text{S},$   
 $1/2\text{CO}_3, 1/3\text{PO}_4, 1/2\text{CrO}_4$  и др).

# Комплексы $\text{Ag}^+$



$$\beta_2 = 10^7$$

$\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  не растворимы в водном  $\text{NH}_3$

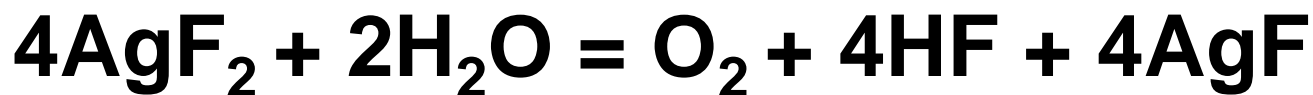


$$\beta_2([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 10^{20}; \quad \beta_2([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}) = 10^{13}$$



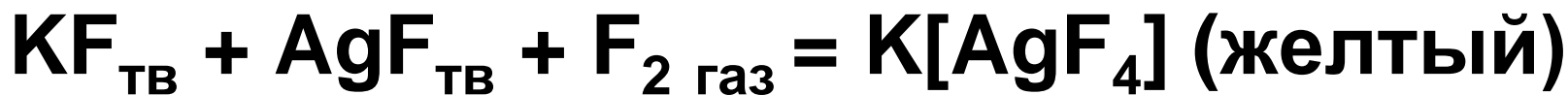
## $\text{Ag}^{2+}$ и $\text{Ag}^{3+}$

$\text{Ag} + \text{F}_2 = \text{AgF}_2$  очень сильный окислитель



Стабилизация в комплексах  $[\text{AgL}_4]^{2+}$   
(L – амины, пиридин)

Анодное окисление  $\text{Ag}^+$  в щелочных растворах:  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  - черный, оч. сильный ок.



# $\text{Ag}^{2+}$ и $\text{Ag}^{3+}$

В 1868 году Велер получил  $\text{AgO}$



Диамагнитный, нет  $\text{Ag}^{2+}$ :



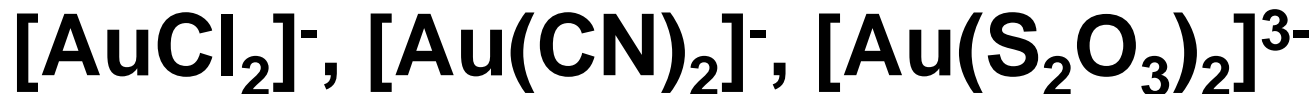
# Au<sup>+</sup>

Н/р соли: AuX ( X = Cl, Br, I, CN)

Диспропорционируют даже н/р:



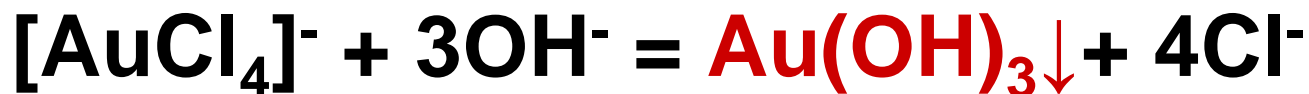
Устойчивые комплексы:



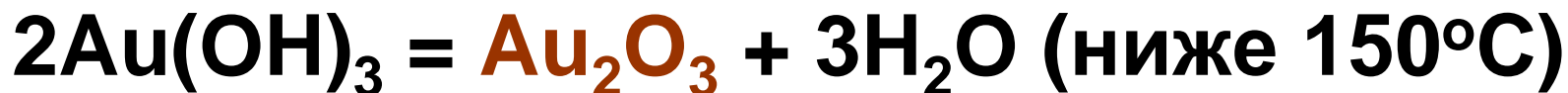
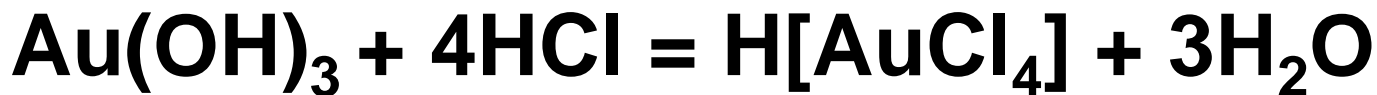
Au<sub>2</sub>O и AuOH плохо охарактеризованы

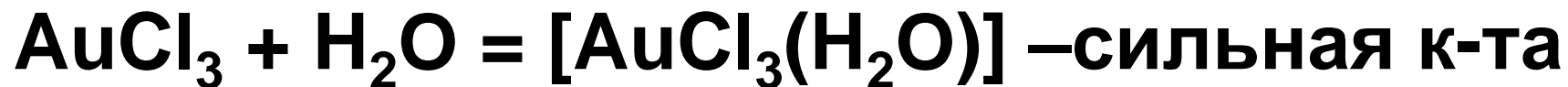
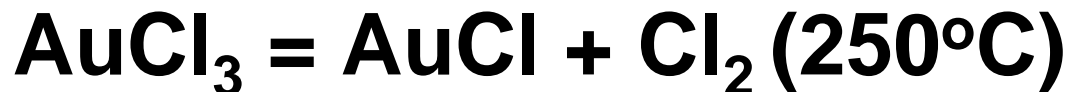
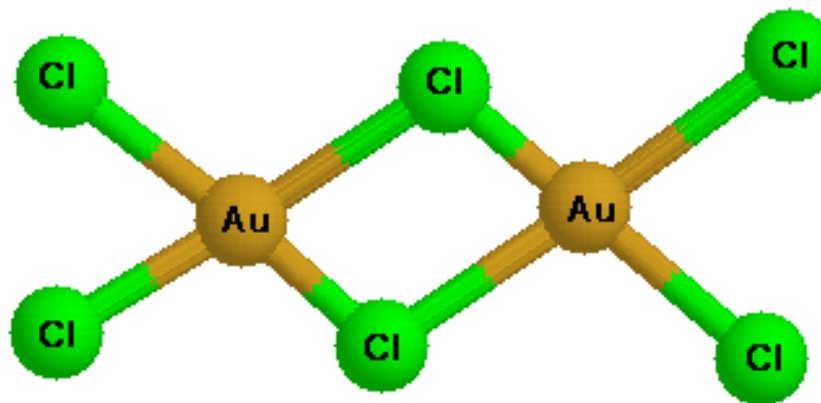


**Сильные окислители,  
в основном, комплексы.**

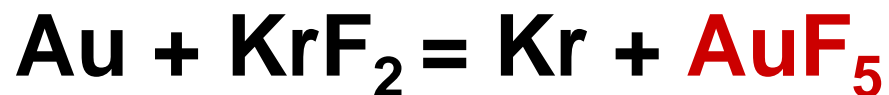


**Красно-коричневый, амфотерный.**





# **Au<sup>3+</sup> и Au<sup>5+</sup>**



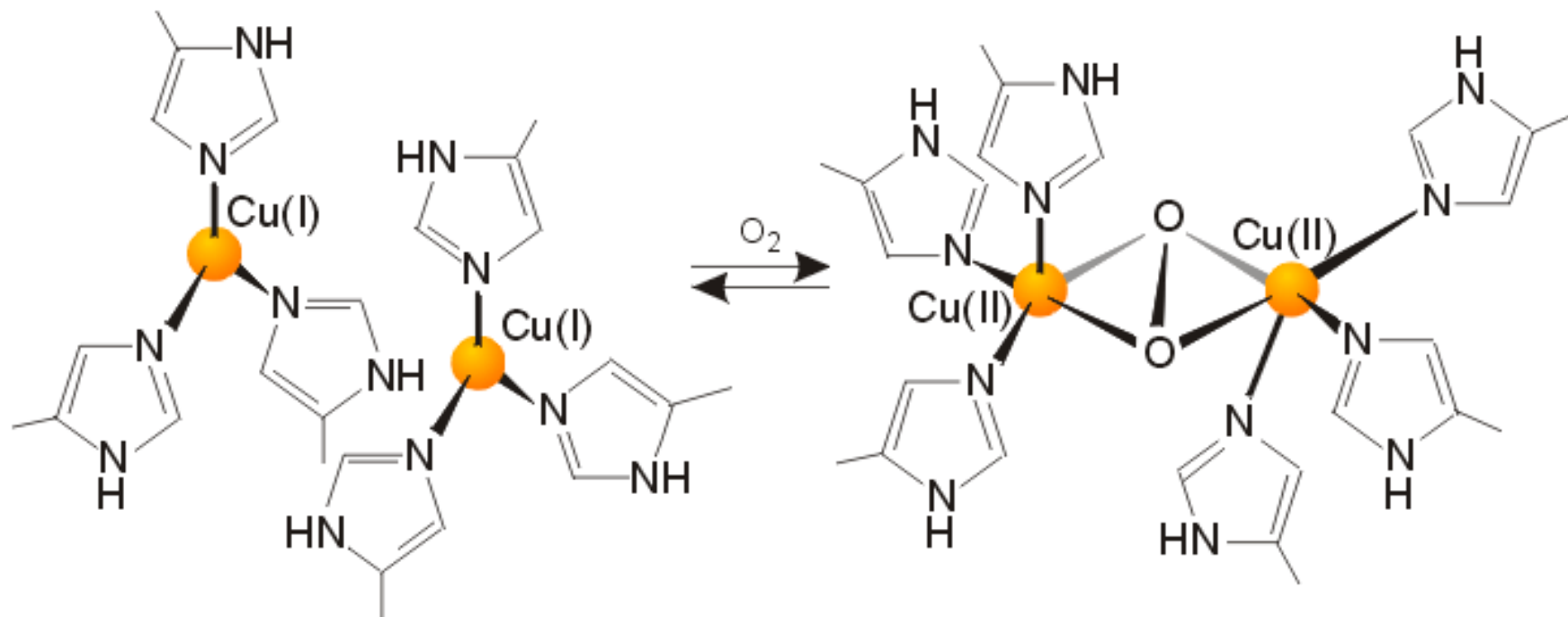
**(устойчив до 200°C)**



**Очень сильный окислитель, с основными фторидами образует гексафтораураты(V):**



# Транспорт и хранение диоксида



**Гемоцианин (голубая кровь)**